


SULFUR ATOM-CONTAINING POLYURETHANE PLASTIC LENS

Patent Number: JP5080201
Publication date: 1993-04-02
Inventor(s): KAJIMOTO NOBUYUKI; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP5080201
Application Number: JP19920068061 19920326
Priority Number(s):
IPC Classification: G02B1/04; C08G18/38; G02C7/02
EC Classification:
Equivalents: JP1984766C, JP7009481B

Abstract

PURPOSE:To obtain a plastic lens having a high refractive index and capable of reducing its thickness.
CONSTITUTION:Bi- or higher functional polyisocyanate is allowed to react with polyols including one or more kinds of polyol compds. having) ≥ 20 wt.% sulfur atom content in 0.5-1.5 molar ratio of -NCO to -OH to obtain a plastic lens. This plastic lens has a high refractive index, is tough, colorless and transparent, also has excellent impact resistance, satisfactory machinability and grindability, excellent workability, a relatively low coefft. of shrinkage at the time of molding and polymn. and relatively low specific gravity and is light in weight.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-80201

(43)公開日 平成5年(1993)4月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 2 B 1/04		7132-2K		
C 0 8 G 18/38	NDQ	8620-4J		
G 0 2 C 7/02		8807-2K		

審査請求 有 発明の数 1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-68061	(71)出願人	000003126
(62)分割の表示	特願昭59-70960の分割		三井東圧化学株式会社
(22)出願日	昭和59年(1984)4月11日		東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
		(72)発明者	梶本 延之
			福岡県大牟田市平原町300番地
		(72)発明者	玉置 晃弘
			福岡県大牟田市笹原町2の53の6
		(72)発明者	永田 輝幸
			福岡県大牟田市上白川町2丁目308番地

(54)【発明の名称】 硫黄原子含有ポリウレタン系プラスチックレンズ

(57)【要約】

【構成】 二官能基以上のポリイソシアナートと、硫黄原子を有するポリオール化合物が一種以上存在し、しかもその場合硫黄原子含有量が少なくとも20重量%以上のポリオールとを、-NCO基/-OH基=0.5～

1.5モルの比率で反応させて得られる硫黄原子含有ポリウレタン系プラスチックレンズ。

【効果】 屈折率が高いほかに、次のような特徴を有している。

1. 強靱なプラスチックレンズが得られる。
2. 無色透明なレンズが得られる。
3. 耐衝撃性がすぐれている。
4. 切削性、研磨性が良好で加工性にすぐれている。
5. 成形重合時の収縮率が比較的少ない。
6. 比重が比較的小さく軽量である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二官能基以上のポリイソシアナートと、硫黄原子を有するポリオール化合物が一種以上存在し、しかもその場合硫黄原子含有量が少なくとも20重量%以上のポリオールとを、 $\text{-NCO基/}-\text{OH基}=0.5\sim 1.5$ モルの比率で反応させて得られる硫黄原子含有ポリウレタン系プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高屈折率かつ切削性及び研磨などの加工性にすぐれた硫黄（S）原子含有ポリウレタン系のプラスチックレンズに関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 プラスチックレンズは、無機ガラスレンズに比べて、軽量で割れにくく、染色が可能であるため、近年日本ではメガネレンズ、カメラレンズや光学素子に著しい勢いで普及している。現在、この目的に広く用いられている代表的なプラスチックレンズとしては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート（以下この重合物をDACレンズと略す）をラジカル重合させたものがある。このDACレンズは耐衝撃性にすぐれていること、レンズ度数が温度の変化で大きく変わらないこと、軽量であること、染色性にすぐれていること、切削性及び研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特長を有しているが、メガネレンズ分野では最近レンズのファッション傾向が強まるなかで、DACレンズはレンズとして十分な機能を果たしているとはいえない。

【0003】 すなわち、DACレンズの最大の欠点は、無機レンズに比べて屈折率が低く（無機レンズ屈折率 $n_D^{20} = 1.52$ 、DACレンズ屈折率 $n_D^{20} = 1.50$ ）、レンズに加工した場合、レンズの厚みが大きくなることである。特に強度の近視メガネレンズでは、レンズの縁の厚みが大きくなるため、軽量化に劣るのみならず、見掛けが悪くファッション性を重んじる最近の傾向からDACを原料に用いたレンズは敬遠されがちである。このため、屈折率の高い、すなわちレンズの厚みがDACレンズより小さくなるプラスチックレンズが要望されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはDACレンズなどの有する欠点をなくして高屈折率を与え、しかも加工性のよいレンズについて鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は二官能基以上のポリイソシアナートと、硫黄原子を有するポリオール化合物が一種以上存在し、しかもその場合硫黄原子含有量が少なくとも20重量%以上のポリオールとを、 $\text{-NCO基/}-\text{OH基}=0.5\sim 1.5$ モルの比率で反応させて得られる硫黄原子含有ポリウレタン系プラスチックレンズを提供するものである。

【0005】 高屈折率を与えるプラスチックレンズの一つとしてウレタン系レンズは知られており、例えばイソシアナート化合物と、ジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601、特開昭57-136602）、もしくは、テトラプロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）により得られるウレタン系レンズは公知である。しかしながらこれらのウレタン系レンズは、高屈折率を得るには限界があり、たとえ得られたとしても屈折率が $n_D^{20} = 1.60$ 付近またはそれ以上を有する樹脂を得るためには芳香族系のイソシアナートやハロゲン原子を多く使用せねばならず、そのため着色等の外観や耐候性のほかに切削性、研磨性に問題が生じる。

【0006】 これに対し、本発明に係わる硫黄（S）原子を含有したウレタン系プラスチックレンズを用いた場合は屈折率 $n_D^{20} = 1.56$ 以上のものが得られ、また着色等の外観や耐候性等に問題が生じることが殆どない。また、前述のウレタン系レンズでは、3官能以上の化合物を入れないと切削性及び研磨性等の加工性に劣る傾向にあるが、本発明のポリウレタン系プラスチックレンズでは必ずしも3官能以上の3次元架橋剤を入れなくてもプラスチックレンズとして必要な切削性及び研磨性等の加工性が良好なものが得られる。

【0007】 本発明において、原料に用いる多官能ポリイソシアナートは、単一化合物のみであってもよく、二種以上の混合物として使用してもよいが、主成分は二官能基のジイソシアナート化合物がよい。また芳香族系、脂肪族系のいずれかの化合物でもよく、芳香族系化合物はハロゲンなどで核置換されていてもよい。

【0008】 これらのイソシアナート化合物としては、例えば、m-キシリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート、テトラクロロ-m-キシリレンジイソシアナート、テトラクロロ-p-キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートのビウレット化反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアナート、リジンイソシアナート-β-イソシアナートエチルエステルなどが挙げられるが、m-キシリレンジイソシアナートなどのように側鎖のアルキル基にイソシアナート基が置換された芳香族系ジイソシアナートや、ヘキサメチレンジイソシアナートなどのような脂肪族ジイソシアナートは特に好ましい化合物である。

【0009】 また、S原子を有するポリオール化合物は、単一化合物であってもよく、二種以上の混合物を用いてもよいが、主成分は二官能基以上を有するものでな

ければならない。これらのS原子を含むポリオール化合物としては、例えば、ジ(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1, 4-ジチアソール、5-ジオールなどが挙げられる。

【0010】本発明に係るポウレタン系プラスチックレンズは、これらのS原子含有ポリオール化合物のみを単独使用してもよく、またS原子を含まないポリオール化合物と混合して使用してもよいが、いずれにしる、イソシアナートとの反応においては、少なくとも20重量%以上、好ましくは25~40重量%のS原子が含有されているポリオールを使用しなければ目的とする所望のプラスチックレンズは得られない。またこれらのS原子を含有したポリオールとポリイソシアナートの使用量はNCO/OHモル比率を0.5~1.5の範囲内で使用する必要がある。この範囲外では樹脂の硬化が不十分となったり、その他のプラスチックレンズとしての諸性質が低下する。

【0011】さらに、このモル範囲内で、硬度の高いレンズ特性をもたせるためには三官能以上の多官能ポリイソシアナートや、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多官能ポリオールを三次元架橋剤として適宜加えるのが好ましい。またジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(DAC)、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体等のラジカル重合原料とそのラジカル重合開始剤、耐光性を改良するための紫外線吸収剤、酸化防止剤などを少量加えることは一向に差し支えない。

【0012】本発明に係るポリウレタン系プラスチックレンズは以下のようにして製造する。通常レンズ製造法としては注型重合法が用いられており、本発明においても注型による方法が好ましく、ポリイソシアナート化合物(以下これをA成分とする)とS原子含有ポリオール(以下これをB成分とする)を-NCO対-OHのモル比が0.5~1.5モル比となるように混合し、均一にしたところで脱気を行い、ガラス製又は金属製の鑄型中に混合液を注入し、反応を適当な温度で進行させ、液を硬化させる。A成分とB成分が当初二層分離することが多いが、A成分とB成分との反応の進行に伴い二層は均一となる。また、A成分及びB成分とも脱気を十分に行っていたとしても均一となって重合反応が進む時、化合物によっては反応が爆発的に進み、発泡現象を伴うことがあるので十分な除熱、温度制御しながら実施する。反応終了時間及び反応温度は、A成分とB成分の組み合わせで違いますが通常は-20~80℃、24~72hrかけて重合を行う。硬度は反応の終了に伴い、それ以上は高くない。この点をポリマー化の終点としてもよいしその手前でもよい。レンズとしての機能を十分保っているならばポリマー化の終点をどこにしても差し支えないが、

これらのポリマー化では前述のように当初二成分が不均一となっていることが多いので最終ポリマーにむらのないように反応液を均一に攪拌させてから硬化させることが特に重要である。

【0013】

【発明の効果】このようにして得られる本発明に係わるポリウレタン系プラスチックレンズは、主鎖にS原子を有しているため、公知のプラスチックレンズと比べ、レンズに加工した場合、屈折率が高いほかに、次のような特徴を有している。

1. 強靱なプラスチックレンズが得られる。
2. 無色透明なプラスチックレンズが得られる。
3. 耐衝撃性がすぐれている。
4. 切削性、研磨性が良好で加工性にすぐれている。
5. 成形重合時の収縮率が比較的少ない。
6. 比重が比較的小さく軽量である。

【0014】また、本発明のプラスチックレンズは反射防止、高硬度付与、耐摩耗性、耐薬品性向上、防曇性付与などの表面改質を行うため、さらに公知の物理的或いは化学的処理を施すことも可能である。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳しく説明する。

実施例1

A成分のm-キシリレンジイソシアナート9.4g(0.050モル)、B成分のジ(2-ヒドロキシエチル)スルフィド4.3g(0.050モル)を混合し、室温付近で攪拌し、均一になってから氷冷下脱気を行う。次いで予め疎水化する方法や離型剤を塗布する方法などで樹脂からの剥離を容易にする処理を施したレンズガラス型に液を注入し、0℃で3時間、20℃で20時間かけて反応を行い硬化させた。得られたレンズ成形品は極めて強靱で無色透明であり、耐衝撃性良好で、切削性、研磨性も良好で、屈折率 N_D^{20} ℃は1.59と高く、比重は1.24であった。結果を表1に示す。

【0016】実施例2~4

実施例1と同様にして、表1のようにA成分、B成分を混合、均一化し、脱気後、レンズガラス型に液を注入し硬化させた。結果を表1に示す。

【0017】比較例1

m-キシリレンジイソシアナート9.4g(0.050モル)、ジエチレングリコール5.3g(0.050モル)を混合し、40~50℃で加熱攪拌して均一とし、水冷して反応熱を除去した。その後脱気後、実施例1と同様のレンズガラス型に液を注入し、20~30℃で48時間放置し硬化させた。表1に結果を示すとおり、得られたレンズ成型品は無色透明であり、耐衝撃性良好で、屈折率 N_D^{20} ℃は1.56、比重は1.18と軽い。切削性、研磨性が不良であった。

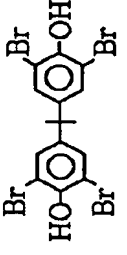
【0018】比較例2~3

実施例1及び比較例1と同様にA成分、B成分を混合し均一化し、脱気後レンズガラス型に液を注入し、硬化させた。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

表1

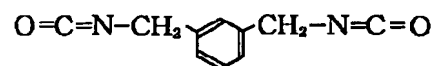
	重 合 原 料		NCO/OH 比率	レンズの性質			
	A 成 分	B 成 分		屈折率 N _D 20℃	切削性研 磨性 (4)	比重	外観
	ポリイソシアナート	S-含有ポリオール					
実施例1	m-XDI (0.050モル)	HOC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.59	○	1.24	無色 透明
" 2	"	HOC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.60	○	1.28	"
" 3	TC-m-XDI (2)	HOC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.61	○	1.26	"
" 4	HDI (3) (0.050モル)	"	1.0	1.56	○	1.22	"
比較例1	m-XDI (1) (0.050モル)	HOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.56	×	1.18	"
" 2	"	 (0.050モル)	1.0	1.61	△	1.52	微黄 色透明
" 3	HDI (3) (0.050モル)	HOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH (0.050モル)	1.0	1.50	×	1.16	無色 透明

【0020】

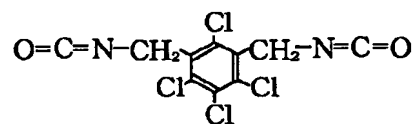
【表2】

(注)

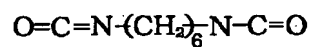
(1) m-キシリレンジイソシアナート



(2) テトラクロロ-m-キシリレンジイソシアナート



(3) ヘキサメチレンジイソシアナート



(4) ○:良好, △:やや不良, ×:不良